

008186049

WPI Acc No: 1990-073050/ 199010

Low-glossy polyvinylidene fluoride resin film or sheet prodn. - by extruding polyvinylidene fluoride resin and PMMA and passing through embossing roll to give glossiness

Patent Assignee: DENKI KAGAKU KOGYO KK (ELED)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 2028239	A	19900130	JP 88174890	A	19880715	199010 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 2594329	B2	19970326	JP 88174890	A	19880715	199717
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 88174890 A 19880715

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2028239	A		4		
------------	---	--	---	--	--

JP 2594329	B2		3	C08J-005/18	Previous Publ. patent JP 2028239
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 2028239 A

Film or sheet is composed of main components of (A) 95-50 pts. wt. of vinylidene fluoride resin (PVDF) and (B) 5-50 pts. wt. of methacrylic acid ester resin (PMMA), and having glossiness of surface thereof: less 25% measured by the method of JIS Z-8741.

Prepn. of the film or sheet comprises extruding the resin compsn. of (A) and (B) to give the film or sheet then passing through an embossing-roll to give the glossiness; where the extruded film or sheet can be reheated after cooling.

Pref. the film or sheet can be laminated with film or sheet of vinyl chloride, styrene, ABS, polyester, polycarbonate or polyamide etc.. The PVDF can be copolymer with monomers, e.g. 4F- or 3F-Cl-ethylene, 6F-propylene, vinyl fluoride. The PMMA can be blended with acryl-rubber, or can be copolymerised with monomer, e.g. 2-4C methacrylic ester, 1-8C acrylic ester, styrene, alpha-methylstyrene, acrylonitrile, acrylic acid. Colouring agent, e.g. rutile-type of bridelite-type Ti-yellow, spinel-type Co-blue etc. can be added in amt. of 5-30 pts. wt. per 100 pts. wt. of the resin compsn.. UV-absorber e.g. 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophenone; or antioxidant can be added to the resin compsn..

USE/ADVANTAGE - Vinylidene-fluoride resin for open-field use having low glossiness of surface (e.g. 5-9%) can be produced, which has good weatherability, antifouling property and chemical resistance.

0/0

⑫ 公開特許公報(A) 平2-28239

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)1月30日
 C 08 L 27/16 L G G 7445-4 J
 B 29 C 59/04 7639-4 F
 C 08 J 5/18 C E W 8720-4 F
 // B 29 K 27:12 Z 4 F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭発明の名称 低光沢フッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシート及びその製造方法

⑯特 願 昭63-174890

⑰出 願 昭63(1988)7月15日

⑱発 明 者 森 谷 吉 久 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
 高分子開発研究所内
 ⑱発 明 者 井 上 昌 実 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
 高分子開発研究所内
 ⑱発 明 者 中 山 肇 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社
 高分子開発研究所内
 ⑲出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称

低光沢フッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシート及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. フッ化ビニリデン系樹脂95～50重量部とメタクリル酸エステル系樹脂5～50重量部とを主成分とする樹脂組成物からなるフィルムまたはシートであつて、該フィルムまたはシートの表面光沢がJIS Z-8741の測定による光沢度で25%以下であることを特徴とするフッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシート。

2. フッ化ビニリデン系樹脂95～50重量部とメタクリル酸エステル系樹脂5～50重量部とを主成分とする樹脂組成物を押出機でフィルムまたはシートを押出した後、エンボスロールを通過させて前記フィルムまたはシートの表面光沢をJIS Z-8741の測定による光沢度を25%以下にすることを特徴とする低光沢フッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシートの製造方法。

3. フィルムまたはシートのエンボス加工が押出し直後であることを特徴とする請求項2のフィルムまたはシートの製造方法。

4. フィルムまたはシートのエンボス加工が押出し冷却後、再加熱することを特徴とする請求項2のフィルムまたはシートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面低光沢を有し、耐候性、耐汚染性及び耐薬品性にすぐれた低光沢フッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシート及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

現在フッ化ビニリデン樹脂フィルムまたはシートは、耐候性、耐汚染性及び耐薬品性等にすぐれているため、プラスチック、ガラス、スレート、ゴム、金属板、木板、その他の基材表面の保護、装飾等の目的で半永久または永久的に貼合せる表面保護フィルムとして広く使用されている。そして近年これらフィルムまたはシートは、高品質化、

高機能化、特殊化といった傾向が強くなり、このため低光沢なフィルムまたはシートの必要性が増してきた。

一般にプラスチックフィルムまたはシートの低光沢化の方法は、エンボスロールによりエンボス加工する方法、フィルムの表面を化学薬品の作用あるいは固体粒子の吹き付けなどにより化学的あるいは物理的に粗面化する方法等がある。しかしながらフッ化ビニリデン系樹脂単独では、融点から結晶化開始温度までの幅が狭い、結晶化開始温度が高い、結晶化が速い等のためフィルムまたはシートの表面に均一なエンボスをかけて低光沢化することが困難であつた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、かかる欠点を解決するものであり、フッ化ビニリデン系樹脂と相溶性にすぐれた樹脂とによる樹脂組成物を用いることにより、低光沢性、耐候性、耐汚染性及び耐薬品性にすぐれたフィルムまたはシート及びその製造方法を完成するに至つた。

アクリル系ゴムとのブレンド物等をいう。共重合可能な単量体としては、炭素数2～4のメタクリル酸エステル、アクリル酸ブチルをはじめとする炭素数1～8のアクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、他のエチレン性不飽和モノマー等がある。

また上記樹脂組成物は、添加剤として着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、充填剤等を適宜使用することができる。着色剤は、耐候性にすぐれた複合酸化物系無機顔料が好ましく、主な複合酸化物系無機顔料には、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とするルチル型やブリタライト型結晶のチタンイエロー系、 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とするスピネル型結晶の亜鉛-鉄系ブラウン、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を主成分とするスピネル型結晶のコバルトブルー系、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{NiO} \cdot \text{ZnO}$ を主成分とするグリーン系、 $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ や $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ を成分とするスピネル型のブラック系、 CoO や Mn_2O_3 からなるバイオレット系等がある。そしてこれらの有色顔料と

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂95～50重量部とメタクリル酸エステル系樹脂5～50重量部とを主成分とする樹脂組成物からなるフィルムまたはシートであつて、該フィルムまたはシートの表面光沢がJIS Z-8741の測定による光沢度で25%以下であることを特徴とするフッ素樹脂系屋外用フィルムまたはシート及びその製造方法である。

本発明で使用するフッ化ビニリデン系樹脂(以下PVDFという)とは、フッ化ビニリデンのホモポリマー、又はフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては例えば4フッ化エチレン、6フッ化プロピレン、3フッ化塩化エチレン、フッ化ビニルなどがある。

次にメタクリル酸エステル系樹脂(以下PMMAという)とは、メタクリル酸メチルのホモポリマー又はメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体との共重合体、例えばポリメタクリル酸メチルと

ともにルチル型酸化チタン、亜鉛華、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、その他の無機系顔料が使用できる。着色剤の添加量は、色調(顔料組成)により異なるため特に規定はしないが、一般にはPVDFとPMMAからなる樹脂組成物100重量部に対して5～30重量部である。

次に本発明のフィルム又はシートに用いる樹脂組成物は、PVDF95～50重量部とPMMA5～50重量部からなり、PMMAが5重量部未満では、低光沢性が得られ難く、また50重量部を超えると耐候性、耐汚染性及び耐薬品性等の堅牢度を十分発揮することができない。

本発明のフィルム又はシートの表面光沢は、JIS Z-8741で測定した光沢度で25%以下であり、その製造方法は、押出機で熔融押出された直後のフィルム又はシートをエンボスロールを通過させることにより凹凸を形成させて得ることができる。また他の製造方法としては、前記押出しフィルム又はシートを冷却後、再加熱してエンボスロールを通過させて低光沢化する方法でもよい。

そのほか充填剤を高充填した樹脂組成物を用いてフィルム又はシートとし、融消しロールを通過させて得る方法もある。本発明のフィルム又はシートは、単独で使用することもできるし、他の熱可塑性樹脂、例えばメタクリル酸エステル系樹脂、メタクリル酸エステル系樹脂とフッ化ビニリデン系樹脂との組成物、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、ABS樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等のフィルム又はシートとの多層化としても使用することができる。

(実施例)

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

ソルベイ社ポリフッ化ビニリデン商品名「ソーレフ 1010」80重量部、三菱レイヨン(株)社メタクリル酸エステル系樹脂商品名「アクリペットMD」20重量部及び顔料混合物として調色しておいた2.5Y 8.0/2.0(クリーム)顔料20重量部をミキシングした後、2軸混練押出機

で混練し、コンパウンドとした。次に調整したコンパウンドを原料とし、40mmφ押出機にスリット0.4mm、幅450mmのコートハンガーダイを備えた装置を使用し、ダイ温度260℃で溶融押出し、1対の冷却ロールの一方にシリコンゴム100重量部に対して充填剤50重量部を配合した配合物を被覆したエンボスロールを用いてエンボス加工し、厚さ30μmの表面低光沢フィルムを得た。結果を表に示す。

実施例 3

[表面層用コンパウンド]

実施例 1 においてソーレフ 1010 65重量部、アクリペットMD 35重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行いコンパウンドとした。

[裏面層用コンパウンド]

ソルベイ社ポリフッ化ビニリデン商品名「ソーレフ 1010」20重量部、三菱レイヨン(株)社メタクリル酸エステル系樹脂商品名「アクリペットMD」80重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトオキシベンゾフェノン3重量部をミキシングした後、2軸混練押出機で混練し、コンパウンドとした。

次に調整した2種類のコンパウンドを原料とし、40mmφ押出機2台、フィードブロックダイ、スリット幅0.4mm、幅450mmのコートハンガーダイを備えた装置を使用し、ダイ温度260℃で溶融押出し、表面層側に実施例 1 と同様のエンボスロールを押し当て、エンボス加工した。結果を表

で混練し、コンパウンドとした。次に調整したコンパウンドを原料とし、40mmφ押出機にスリット0.4mm、幅450mmのコートハンガーダイを備えた装置を使用し、ダイ温度260℃で溶融押出し、1対の冷却ロールの一方にシリコンゴム100重量部に対して充填剤50重量部を配合した配合物を被覆したエンボスロールを用いてエンボス加工し、厚さ30μmの表面低光沢フィルムを得た。結果を表に示す。

実施例 2

実施例 1 においてソーレフ 1010 を60重量部、アクリペットMDを40重量部を用いた以外は実施例 1 と同様に行つた結果を表に示す。

比較例 1

実施例 1 においてソーレフ 1010、単独を用いた以外は実施例 1 と同様に行つた。結果を表に示す。

比較例 2

実施例 1 においてソーレフ 1010 を30重量部アクリペットMD 70重量部を用いた以外は実

に示す。

実施例 4

実施例 3 の表面層用コンパウンドにおいてソーレフ 1010、90重量部アクリペットMD 10重量部を用い、裏面層用コンパウンドに三菱瓦斯化学(株)社ポリカーボネート商品名コーピロン 7030Aを用いた以外は実施例 3 と同様に行つた。

実施例 5

[表面層用コンパウンド]

実施例 1 で用いた組成物を用いた。

[中間層用コンパウンド]

ソルベイ社ポリフッ化ビニリデン商品名「ソーレフ 1010」20重量部、三菱レイヨン(株)社メタクリル酸エステル系樹脂商品名「アクリペットMD」80重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトオキシベンゾフェノン3重量部をミキシングした後、2軸混練押出機で混練し、コンパウンドとした。

[裏面層用コンパウンド]

・三菱瓦斯化学(株)社ポリカーボネート商品名「ユーピロン7030A」を用いた。

次に調整した3種類のコンパウンドを原料とし65φ押出機1台と40φ押出機2台とを使用した以外は実施例3と同様にして行つた。結果を表に示す。

実施例6

実施例3においてエンボスロールの代わりに、ゴムロールを用いて光沢を有するフィルムを製造し、その後、別工程でフィルムを150℃に加熱後、実施例1と同様のエンボスロールを押し当て、エンボス加工をした。結果を表に示す。

表

	構成 層数	表面層の PYDF/PAMA 比率	表面層の 厚さ (μm)	(注1) フィルムまたは シート全体厚さ (μm)	光沢度(注2)
実施例	1	80/20	30	30	8
	2	60/40	32	32	7
	3	65/35	9	31	6
	4	90/10	10	32	7
	5	80/20	15	200	9
	6	65/35	12	33	5
比較例	1	100/0	30	30	42
	2	30/70	31	31	55

(注1)表面層の厚さ：1/1000目盛のピーコック厚さ計を使用して全体厚さを測定し、多層の場合は各押出機の押出量比より計算した。

(注2)光沢度：60°鏡面光沢度を採用し、被測定フィルムの一部をJIS 28741-1962方法3に準じた方法で測定した。値が小さい程低光沢である。

(発明の効果)

以上のとおり、本発明は特定の樹脂組成物を用いることにより、耐候性、耐汚染性、耐薬品性にすぐれ、しかも表面光沢を低光沢化する特徴を有するものである。

特許出願人 電気化学工業株式会社